

⑤ Int.Cl.⁴

C 09 C 1/36
1/40

識別記号

PAV
PBB
101

庁内整理番号

7038-4J
A-7038-4J

③ 公開 平成1年(1989)6月21日

審査請求 未請求 発明の数 4 (全20頁)

④ 発明の名称 有色雲母チタン系材料

② 特 願 昭62-295979

② 出 願 昭62(1987)11月26日

優先権主張 ③ 昭62(1987)9月1日 ③ 日本(JP) ② 特願 昭62-216438

⑦ 発 明 者 木 村 朝 神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内

⑦ 発 明 者 福 井 寛 神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内

⑦ 発 明 者 鈴 木 福 二 神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内

① 出 願 人 株式会社資生堂 東京都中央区銀座7丁目5番5号

④ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名

明 細 書

1. 発明の名称

有色雲母チタン系材料

2. 特許請求の範囲

1. 雲母芯材と、その上に順次被覆された

(i) 暗色領域を含んでなるチタン酸化物基礎層と

(ii) (a) ケイ素、アルミニウム若しくは亜鉛の酸化物の少なくとも1種からなるか、又は、(b) ケイ素、アルミニウム及び亜鉛からなる群から選んだ少なくとも2種の元素を含む複合酸化物からなる、色調調整層と

からなることを特徴とする、有色雲母チタン系材料。

2. 雲母芯材と、その上に順次被覆された

(i) 暗色領域を含んでなるチタン酸化物基礎層と

(ii) 二酸化チタン中間層と

(iii) (a) ケイ素、アルミニウム若しくは亜鉛の酸化物の少なくとも1種からなるか、又は、(b)

ケイ素、アルミニウム及び亜鉛からなる群から選んだ少なくとも2種の元素を含む複合酸化物からなる、色調調整層と

からなることを特徴とする、有色雲母チタン系材料。

3. 雲母芯材と、その上に順次被覆された

(i) 暗色領域を含んでなるチタン酸化物基礎層と

(ii) (a) ケイ素、アルミニウム若しくは亜鉛の酸化物の少なくとも1種からなるか、又は、(b) ケイ素、アルミニウム及び亜鉛からなる群から選んだ少なくとも2種の元素を含む複合酸化物からなる、色調調整層と

(iii) シリコンポリマー層と

からなることを特徴とする、有色雲母チタン系材料。

4. 雲母芯材と、その上に順次被覆された

(i) 暗色領域を含んでなるチタン酸化物基礎層と

(ii) 二酸化チタン中間層と

(iii) (a) ケイ素、アルミニウム若しくは亜鉛の酸化物の少なくとも 1 種からなるか、又は、(b) ケイ素、アルミニウム及び亜鉛からなる群から選んだ少なくとも 2 種の元素を含む複合酸化物からなる、色調調整層と

(iv) シリコンポリマー層と、

からなることを特徴とする、有色雲母チタン系材料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、有色雲母チタン系材料に関する。本発明による有色雲母チタン系材料は、自由にコントロールされた目的とする色相をもち、しかも著しく向上した彩度をもつ。更に、優れた光沢をもち、耐光性、耐候性、耐熱性、耐薬品性等の安定性にも優れている。従って、本発明による有色雲母チタン系材料は、例えば塗料、インキ、プラスチック、化粧品、装飾品、日用雑貨、繊維製品、漆器、皮革製品あるいはセラミック製品用の顔料あるいは有色パール光沢材料として有用である。

面上の二酸化チタン被覆層の厚さによって様々な干渉色を呈する。干渉色は二酸化チタンの量が生成物の 10~26 重量% の場合、通常銀色であるが、26~40% では金色、40~50% の範囲では二酸化チタン層の増加の方向で、赤、青、緑色へと変化し、更に 50~60% では高いオーダーの干渉色が得られる。

こうした雲母チタン系材料は真珠光沢と種々の淡い干渉色を有するものの、外観色は常に白色に近く、干渉色と一致した鮮やかな外観色を呈するものは得られていない。

一方、様々な外観色を出すためには、生成した雲母チタン系材料に酸化鉄、紺青、酸化クロム、カーボンブラック、カーミンなどの有色顔料を添加して対処していた。こうした着色雲母チタン系材料の安全性、安定性、耐光性、耐酸性、耐アルカリ性、耐溶媒性、耐熱性などは添加した有色顔料の性質に負うところが多く、例えば紺青を添加した青色の雲母チタン系材料はアルカリ溶液中で褐色し、カーミンを添加した赤色の雲母チタン系

また、本発明の有色雲母チタン系材料は記録紙用の導電層や記録層ならびに静電気防止材料としても有用である。

(従来の技術)

従来の雲母チタン系材料は化粧品原料基準追補 II 注解 6 版 (昭和 57 年発行、薬事日報) P 54~P 57 に記載されているように微細な薄片状雲母の表面に二酸化チタン層を形成させた真珠光沢と種々の干渉色を有するもので、製法としては真空蒸着処理もあるがデュボンの特許 (特公昭 43-25644 号公報) に見られるようなチタンの無機酸塩 (例えば硫酸チタニル) の水溶液を雲母の存在下で加水分解し、雲母表面に含水二酸化チタンを析出させたのち加熱する方法が一般的である。使用する雲母は、一般には白雲母系雲母 (muscovite mica) を用いるが、場合によっては黒雲母などを用いることも可能である。また雲母はあらかじめ水粉砕し、フルイを用いて粒子径をそろえたものを使用する。生成した雲母チタン系材料は、雲母粒子表

顔料は光によって褐色劣化する。また、カーボンブラックを添加した黒色雲母チタン系材料、酸化クロムを添加した緑色の雲母チタン系材料などのように、カーボンブラックに混入する可能性のある 3, 4-ベンズビレンの発ガン性、あるいは六価クロムの経口毒性など、安全性が問われているものも少なくない。更に、上記の有色雲母チタン系材料は有色顔料を添加している為、溶媒中で色分かれを起すなど、この種の着色雲母チタン系材料にも種々の欠点があった。

上記の従来技術の欠点を改良する技術として、特開昭 59-126468 号公報には、雲母表面が二酸化チタンと低次酸化チタン又は低次酸化チタンで被覆されてなる有色の雲母チタン系顔料が記載されている。また、特開昭 60-60163 号公報には、雲母表面が低次酸化チタン又は低次酸化チタンを含むチタン化合物で被覆され、更にその表面が二酸化チタンで被覆されてなるチタン化合物で被覆された雲母が記載されている。

これらの有色の雲母チタン系材料は、その明度

及び彩度等の色調が、有色顔料を添加した前記の着色雲母チタン系材料と同等もしくはそれ以上に鮮やかであり、外観色と干渉色との良好な一致が得られた。その上、安定性、安全性、耐光性、耐酸性、耐アルカリ性、耐溶媒性、耐熱性等の材料特性にも優れている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、この種の有色雲母チタン系材料の分野においては、外観色と干渉色との良好な一致を確保した上で、色相コントロールを更に自由にできるようにして目的とする色相を得ること、及び彩度を更に向上させることが望まれていた。

本発明者は、驚ろくべきことに、前記の特開昭59-126468号公報及び特開昭60-60163号公報に記載の雲母チタン系顔料の上に更に或る特定の層を設けることによって、色相コントロールが更に自由になり、彩度の向上が得られることを見出した。従って、本発明の目的は、外観色と干渉色とが良好に一致し、色相コントロールが更に自由になり、

彩度が向上するだけでなく、安定性、安全性、耐光性、耐酸性、耐アルカリ性、耐溶媒性、耐熱性等の材料特性にも優れている有色雲母チタン系材料を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

前記の目的は、本発明により、雲母芯材と、その上に順次被覆された

(i) 暗色領域を含んでなるチタン酸化物基礎層と

(ii) 場合により、二酸化チタン中間層と

(iii) (a) ケイ素、アルミニウム若しくは亜鉛の酸化物の少なくとも1種からなるか、又は、(b) ケイ素、アルミニウム及び亜鉛からなる群から選んだ少なくとも2種の元素を含む複合酸化物からなる、色調調整層と

(iv) 場合により、シリコンポリマー層とからなることを特徴とする、有色雲母チタン系材料によって達成することができる。

更に、本発明は、前記の有色雲母チタン系材料

の焼成体にも関する。

本発明で芯材として使用される雲母はどのようなものでもよく、一般には市販品の白雲母系雲母(muscovite mica)を用いるが、場合によっては黒雲母などを用いることも可能である。粒径はとくに制限されないが、化粧料等の顔料として利用する場合には一般市販の雲母(粒径1~50 μ 程度)のなかでも粒径が小さく粒子形状ができるだけ偏平なものが美しい色調と真珠光沢が発揮されやすいため好ましい。

雲母芯材の上に設けるチタン酸化物基礎層は、白色及び/又は着色した色領域を含んでなる。ここで、「含んでなる」とは、基礎層の部分が暗色領域からなる場合だけでなく、基礎層全体が暗色領域からなる場合も含むものである。暗色領域は、例えば、基礎層全体を構成するか、又は基礎層の表面上に不連続な多数の小部分として存在するかもしくは連続的な暗色領域層として存在する。

暗色領域は暗色金属酸化物例えば低次酸化チタン又は酸化鉄、窒化チタン、酸化窒化チタン、カ

ーボンブラック等から構成される。

低次酸化チタンとはチタンの酸化度が二酸化チタン(TiO_2)よりも低いものを指し、例えば TiO 、 Ti_2O_3 、 Ti_3O_5 、 Ti_4O_7 等があげられる。本発明においてはこれらが単独で含まれていても良いし、二種以上の混合物の形で含まれていても良い。

代表的なチタン酸化物基礎層は、前記の特開昭59-126468号公報及び特開昭60-60163号公報に記載されている低次酸化チタン層又は低次酸化チタンを含むチタン化合物層である。従って、前記の低次酸化チタンを含むチタン化合物とは、上記した低次酸化チタンを必須として含有し、他に二酸化チタン、窒化チタン等を任意量含有するチタン化合物の混合物が含まれる。

彩度の高い色調を有するものを得ようとする場合には、チタン酸化物基礎層の低次酸化チタンの含有量は雲母100重量部に対して0.01~60重量部であることが好ましい。低次酸化チタンの含有量が0.01重量部未満の場合には、最終的に得られる

有色雲母チタン系材料において干渉色が得られてもこれと一致する外観色が得にくくなり、60重量部を超える場合は黒色あるいは黒色に近い色（例えば青黒色、茶黒色または緑黒色）となる。

また、チタン酸化物基礎層の総量は厚さで 200 Å 以上あることが好ましく、更に灰色あるいは黒色以外の色調の優れた外観色及び干渉色を有するものを得ようとする場合には 900 Å 以上あることが好ましい。

チタン酸化物基礎層は公知方法で雲母上に形成することができる。例えば、前記の特開昭59-126468号公報及び特開昭60-60163号公報に記載の方法を用いることができる。

すなわち、市販の二酸化チタン被覆雲母を 500℃～1,000℃の温度で、水素ガスなどの還元性ガス又は還元性ガスと不活性ガスとの混合ガスによって加熱還元する方法、市販の二酸化チタン被覆雲母に二酸化チタンを混合し、該混合物を上記の方法によって加熱還元する方法、又は市販の二酸化チタン被覆雲母に金属チタンを混合し、該混合

物を真空下で 500℃～1,000℃で加熱還元する方法などを挙げることができる。更には、特公昭43-25644号公報に見られるようなチタンの無機酸塩の水溶液を前述した雲母の存在下で加水分解し、雲母粒子表面に含水二酸化チタンを析出させ、これを 500℃～1,000℃の温度で還元性ガス、あるいは還元性ガスと不活性ガスとの混合ガスによって加熱還元するか、あるいは雲母粒子表面に含水二酸化チタンを析出させ、加熱し、雲母チタンを生成させてこれを上記の市販雲母チタン系材料と同様な方法で還元してもよい。還元方法としては、二酸化チタン被覆雲母を水素などの還元炎を用いて還元する方法や、雲母をチタン塩に懸濁させ、この懸濁液を空気と水素の混合ガスの炎中で酸化分解させる方法をとることもできる。

本発明においては、チタン酸化物基礎層の上に、場合により、二酸化チタン中間層を設ける。この中間層は、例えば前記特開昭60-60163号公報記載の二酸化チタン最外層に相当する。従って、例えば前記特許公報記載の方法で設けることができる。

すなわち、チタン酸化物基礎層で被覆された雲母を大気中で 140℃～400℃の温度で加熱酸化する方法、チタンの無機酸塩の水溶液に上述したチタン化合物で被覆された雲母の存在下で加水分解しチタン化合物で被覆された雲母の表面に含水二酸化チタンを析出させた後これを大気中にて加熱する方法、上記チタン化合物で被覆された雲母に金属チタンを混合し大気中で焼成する方法、及びこれらの方法を併用する方法等があげられる。

チタン酸化物基礎層が低次酸化チタン又は低次酸化チタンと窒化チタンなどのチタン化合物との混合物だけからなる場合には、外観色と干渉色とが黒色あるいは黒色に近い色調のものが得られ、前記の基礎層が低次酸化チタンの他に二酸化チタンをも含有する場合には、更にその上に被覆する二酸化チタン中間層の量を調節することにより着色顔料をなんら添加することなく、金色、赤色、青色、緑色等の種々の外観色と干渉色とを有するものを得ることができる。従って、この中間層の厚さは、任意に変化させることができるが一般に

は 3,000 Å 以下である。

本発明においては、チタン酸化物基礎層の上に直接、又は二酸化チタン中間層を設けてからその上に、色調調整層を設ける。この色調調整層は、前記のとおり、ケイ素、アルミニウム若しくは亜鉛の酸化物少なくとも 1 種からなるか、又は、ケイ素、アルミニウム及び亜鉛からなる群から選んだ少なくとも 2 種の元素を含む複合酸化物からなる。

色調調整層はそれ自体公知の方法で設けることができる。

例えばケイ素酸化物からなる色調調整層を被覆するには、チタン酸化物基礎層と場合により二酸化チタン中間層とで被覆された雲母芯材を水に分散させた後、ケイ酸アルカリ水溶液と無機酸（例えば塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸）又は有機酸（例えば酢酸、蟻酸）とを前記の分散水中に添加してケイ酸アルカリを中和することによって、前記の基礎層又は中間層の上に含水酸化ケイ素を析出させ、これを大気中にて加熱する方法、高分

子量の無水ケイ酸の超微粒子を水あるいは有機溶媒中に分散させたコロイド溶液中に、前記の基礎層及び場合により中間層で被覆された雲母芯材を分散させ、水あるいは有機溶媒を除いた後に大気中で焼成する方法、有機シリケート（例えばエチルシリケート、イソプロピルシリケート）の溶液中に前記の基礎層及び場合により中間層で被覆された雲母芯材を分散させた後、水を添加して有機シリケートを加水分解させて前記の基礎層又は中間層の表面を高分子量の無水ケイ酸で被覆し、水分及び有機溶媒を除いた後に大気中で焼成する方法等が挙げられる。

次に、酸化アルミニウムで被覆するには、前記の基礎層及び場合により中間層で被覆された雲母芯材を水に分散させた後、無機酸のアルミニウム塩（例えば塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、リン酸アルミニウム）あるいは有機酸のアルミニウム塩（例えば酢酸アルミニウム）及びアルカリ例えば苛性アルカリ（例えば苛性カリ、苛性ソーダ）あるいはアンモニア水を

前記の分散水中に添加して、前記の基礎層又は中間層の表面上に含水酸化アルミニウムを析出させた後、これを大気中にて加熱する方法、前記の基礎層及び場合により中間層で被覆された芯材をアルミニウムのアルコラート（例えばアルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムブトキシド）に分散させ、溶媒を除いた後、100℃以上で焼成する方法が一般的である。

更に、亜鉛酸化物からなる色調調整層を設けるには、前記の基礎層及び場合により中間層で被覆された芯材を水に分散させた後、亜鉛の無機酸塩（例えば、塩化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛など）及びアルカリ例えば苛性アルカリあるいはアンモニア水を前記の分散水中に添加して、前記の基礎層又は中間層の表面上に含水酸化亜鉛あるいは酸化亜鉛を析出させた後、これを大気中にて加熱する方法が一般的である。

前記の酸化物2種又は3種からなる色調調整層を設けるには、前記の基礎層及び場合により中間層で被覆された芯材を水に分散させた後、アルミ

ニウム、ケイ素、亜鉛から選ばれた2種又は3種の無機酸塩を同時にあるいは順次添加し、これを無機酸あるいはアルカリ例えば苛性アルカリあるいはアンモニア水でpHを調整しながら、同時にあるいは順次中和して、前記の基礎層又は中間層の表面上にアルミニウム、亜鉛、あるいはケイ素の含水酸化物を析出させた後、これを大気中にて加熱する方法が一般的である。

次に、複合酸化物からなる色調調整層の形成方法について説明する。

ケイ素とアルミニウムとの複合酸化物で被覆するには、前記の基礎層及び場合により中間層で被覆された雲母芯材の分散水中で、上述したアルミニウム無機酸塩でpHを調整しながらケイ酸アルカリ水溶液を加水分解し、場合によっては無機酸を併用して、前記の基礎層又は中間層の表面上に含水ケイ酸、及び含水アルミナを析出させ、次いで大気中で焼成すればよい。

ケイ素と亜鉛との複合酸化物からなる色調調整層は前記の基礎層及び場合により中間層で被覆さ

れた雲母芯材の分散水中で、上述した亜鉛の無機酸塩、場合によっては塩酸、硫酸等の無機酸を併用してpHを調整しながら、ケイ酸アルカリ水溶液を加水分解し、前記の基礎層又は中間層の表面上に含水ケイ酸及び含水酸化亜鉛を析出させ、次いで大気中で焼成すればよい。

亜鉛とアルミニウムとの複合酸化物の色調調整層は前記の基礎層及び場合により中間層で被覆された雲母芯材の分散水中で、上述した亜鉛の無機酸塩及びアルミニウムの無機酸塩の混合水溶液を、アルカリ例えば苛性アルカリあるいはアンモニア水でpHを調整しながら加水分解し、前記の基礎層又は中間層の表面上に含水酸化亜鉛及び含水アルミナを析出させ、次いで大気中で焼成すればよい。

ケイ素とアルミニウムと亜鉛との複合酸化物の色調調整層は前記の基礎層及び場合により中間層で被覆された雲母芯材の分散水中で、上述したアルミニウム及び亜鉛の無機酸塩で場合によっては無機酸を併用してケイ酸アルカリ水溶液を加水分解し、前記の基礎層又は中間層の表面に含水ケイ

酸、含水アルミナ、含水酸化亜鉛を析出させ、次いで大気中で焼成すればよい。

本発明において、色調調整層の量は、前記の基礎層と場合により中間層とで被覆された雲母芯材全体を100重量部とすると、それに対して0.1～30重量部、好ましくは1～15重量部である。0.1重量部未満では光沢、色調、安定性向上に効果はなく、30重量部より多いと安定性は向上するものの、色調調整層が厚くなりすぎ、基礎層及び中間層の光の干渉作用を妨げる結果、光沢の劣化及び色味がくすんでくる。

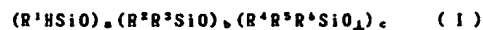
本発明によって色調調整層を設けることにより、外観の光沢、明度、彩度が向上したばかりでなく、被覆する色調調整層の量（膜厚）、更には被覆処理の際のpH、温度、ケイ酸塩濃度、アルミニウム塩濃度、亜鉛塩濃度等を調整することによって色相を自由にコントロールすることができる。更に、耐光性、耐薬品性、耐候性が著しく向上する。

なお、本発明においては色調調整層を設ける前に、前記の基礎層及び場合により中間層で被覆さ

れた雲母芯材を、予め、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、オキシ塩化ビスマス、硫酸バリウム、酸化鉄、酸化コバルト、酸化銅、酸化ニッケル、酸化金、酸化銀、酸化マグネシウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化ビスマス等で表面被覆しておいてから用いても良い。

本発明においては、前記の色調調整層の上に、場合によりシリコンポリマー層を設けることができる。これらのシリコンポリマー層は、欧州特許公開第212870号及び第224378号各明細書に記載の方法によって形成することができる。

すなわち、シリコンポリマー層を形成するためには、好ましくは一般式



（式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は相互に独立に水素原子であるか又はハロゲン原子少なくとも1個で置換されていることのある炭素数1～10の炭化水素基であるが、但し、 R^1 と R^2 と R^3 とが同時に水素原子であることはないものとし、そして R^4 、 R^5 及び R^6 は相互に独立に水素原子であ

るか又はハロゲン原子少なくとも1個で置換されていることのある炭素数1～10の炭化水素基であり、 a は0又は1以上の整数であり、 b は0又は1以上の整数であり、 c は0又は2であるが、但し c が0である場合には a と b との和が3以上の整数であるものとし、そして $a + b + c$ の最大値は10,000であるものとする）

のシリコン化合物を使用することができる。前記式（1）において基 $R^1 \sim R^6$ は各々、各繰返し単位において各々異なるものであることができる。

前記のシリコン化合物を使用する被覆工程は、それ自体公知の各種の方法によって実施することができる。

例えば、高分子シリコン化合物を有機溶媒に溶解し、この中に被処理材料を分散させて分散液を調製し、この分散液を加熱して溶媒を蒸発させ、被処理材料表面上に皮膜を形成させることによってシリコンポリマーの皮膜で色調調整層を被覆することができる。更に、前記の分散液をスプレ

ードライヤーで乾燥することによって皮膜を形成することもできる。あるいは、前記高分子シリコン化合物の貧溶媒を利用してその皮膜を形成させることによって色調調整層の被覆を実施することができる。

前記の被覆処理は、液体状の高分子シリコン化合物と被処理材料とを例えばボールミルの中でメカノケミカルに処理することによって実施することもできる。

更に、*in situ* 重合法のように、被処理材料の表面上において触媒の存在下でシリコン化合物モノマーを重合させることによってシリコンポリマーの皮膜で被処理材料をカプセル化することができる。

別法として、この被覆工程を、被処理材料の実質的に全表面上に広く分布する活性点をシロキサン結合（Si-O-Si）又はSi-H（ヒドロシル）基をもつシリコン化合物の重合を触媒することのできる部位を利用して実施することができる。

活性点を利用する被覆工程においては、シリコ

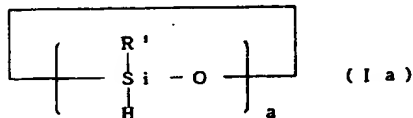
ーン化合物を、それ自体の蒸気の形、適当な溶媒に溶かした溶液の形、又はそれ自体の液体の形で、被処理材料と接触させ、被処理材料の表面上で重合させることができる。

液体の形のシリコン化合物それ自体を直接に被処理材料と接触させる処理（すなわち、液相処理）は、適当な混合機（例えば回転ボールミル）の中に被処理材料を装入し、メカノケミカルに処理することによって実施する。この液相処理では被処理材料の形状が変化することがあるので注意を要する。

液相処理の別法として、前記シリコン化合物の溶液と被処理材料とを接触させることもできる。溶媒中に前記シリコン化合物1～50重量%を含有する溶液を調製し、その中に被処理材料を分散させ、続いて加熱して溶媒を蒸発させると共にシリコン化合物を表面上で重合させるか、又は前記の溶液を被処理材料に直接噴霧し、続いて同様に加熱して溶媒を蒸発させシリコン化合物を重合させることができる。

閉部屋の中に被処理材料だけを予め装入しておき別の120℃以下の密閉部屋において予め決めた分圧でシリコン化合物を気化させ、前記被処理材料を装入してある部屋の中に例えばパイプによって気化シリコン化合物を導入することができる。

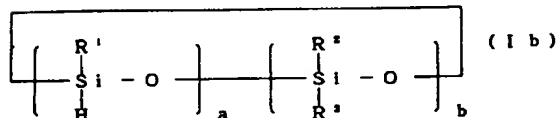
気相処理の他の態様によれば、キャリアガスとの混合ガスの形のシリコン化合物を接触させることにより、被処理材料を処理することができる。前記式(I)で表されるシリコン化合物のうち、好ましい環状シリコン化合物は例えば式



（式中、 R^1 は低級アルキル基例えばメチル基もしくはエチル基又はアリール基例えばフェニル基であり、 a は3～7である）
で表される化合物（ R^1 がメチル基の化合物が入り易い）、又は式

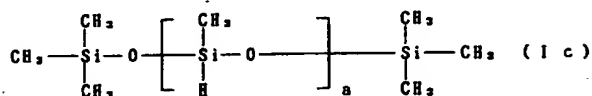
前記シリコン化合物を蒸気の形で被処理材料と接触させる（すなわち、気相処理）こともできる。気相処理の基本的な態様は、密閉された部屋に被処理材料とシリコン化合物とを別々の容器に入れて上部を開放しておくだけで良い。この状態ではシリコン化合物がその温度での分圧で気化し、被処理材料上に吸着し、被処理材料表面の活性点の作用でシリコン化合物が被処理材料上で重合し、従って被処理材料表面のシリコン化合物の分圧が下がるため容器中のシリコン化合物から気化し供給される。このような順序で表面重合が生じるためにシリコン化合物はこの系の中で必要な量だけ供給され、無駄がない。気相処理はこのような簡単な原理に基づくため、特別な装置は必要としない。しかし、理想的には処理後脱気できる装置が望ましく、ガス減圧装置を用いるのがよい。密閉部屋内の粉体を連続的に又は断続的に攪拌し、粉体とシリコン化合物蒸気との接触を望ましいものにすることができる。

気相処理の別の態様によれば、120℃以下の密



（式中、 R^1 及び R^2 は低級アルキル基又はアリール基であり、 R^2 はアルキル基又はアリール基であり、 a と b とは正の整数であるが、但し $a + b$ は3～100であるものとする）
で表される化合物である。

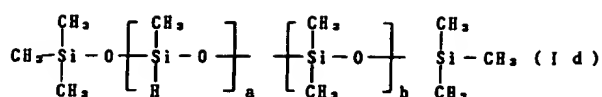
前記式(I)のシリコン化合物のうち、直鎖状シリコン化合物の代表例としては、式



（式中、 a は好ましくは1～500、特に好ましくは2～5である）
で表されるメチル水素ポリシロキサン油を挙げることができる。

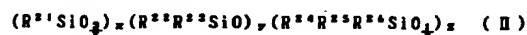
また、 Si-H 基を少なくして反応をゆっくりと進

めたい場合は、式



(式中、 $a + b$ は 1 ~ 500 であり、 $a \geq 2$ である) で表されるメチル水素ポリシロキサン油を使用することができる。前記式 (I b) ~ (I d) のいずれにおいても、1 分子中に水素原子が 2 個以上存在するものが望ましい。また、式 (I c) 及び式 (I d) 中の 1 個又はそれ以上のメチル基が、エチル基、プロピル基又はフェニル基等 1 個又はそれ以上で置き換えたものを使用することもできる。

前記のシリコン化合物による被覆工程によって色調調整層上に形成されるシリコンポリマーは、例えば、一般式



(式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} は相互に独立に炭化水素基特に低級アルキル基又はアリ

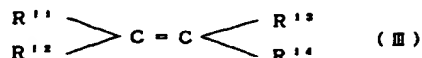
ール基であり、 R^{26} は水素原子又は炭化水素基特にアルキル基又はアリール基であり、 x は 1 以上の整数であり、 y 及び z は 0 又は 1 以上の整数であって、 x と y とは

$$20 \leq \frac{x}{x+y} \times 100 \leq 100$$

の関係を満足するものであるものとする)

で表される、特に (重量平均) 分子量 20 万以上のものである。分子量が 20 万以上の前記シリコンポリマーはクロロホルム等の溶媒で処理しても溶出されることがなく、色調調整層上において完全な被覆を形成することができる。しかしながら、本発明による有色雲母チタン材料を塗料、インキ、化粧料などに用いる場合はシリコンポリマーの分子量が 1000 以上で充分である。

更に、こうして得られたシリコンポリマー中の未反応 Si-H 部分に対し、前記欧州特許公開第 212870 号明細書に記載されているように、ペンダント基を導入することができる。使用する適当な不飽和化合物は一般式 (III)



(式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は相互に独立に、水素原子、あるいは炭素数 1 ~ 30 の置換又は非置換の炭化水素基 (例えば脂肪族基例えば、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基、芳香族基例えば、フェニル基又はナフチル基、複素環式基、脂環式基) である) の化合物である。

好ましい不飽和炭化水素化合物は、末端あるいは任意の位置に不飽和結合 (二重結合、三重結合) を 1 個以上有するアルケン又はアルキンであり、例えばアセチレン、エチレン、プロピレン、ブテン、オクテン、デセン、オクタデセンである。また二重結合が二つ以上あるプタジエン、イソプレン等を用いることもできる。

付加反応は、触媒存在下において 300℃ 以下で気相液相あるいは固相で 1 時間以上接触させることにより行うことができる。触媒としては白金族

触媒、すなわちルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金の化合物が適しているが、とくにパラジウムと白金の化合物が好適である。パラジウム系では塩化パラジウム

(II)、塩化テトラアンミンパラジウム (II) 酸アンモニウム、酸化パラジウム (II)、水酸化パラジウム (II) 等があげられる。白金系では塩化白金 (II)、テトラクロロ白金酸 (II)、塩化白金 (IV)、ヘキサクロロ白金酸 (IV)、ヘキサクロロ白金酸 (IV) アンモニウム、酸化白金 (II)、水酸化白金 (II)、二酸化白金 (IV)、酸化白金 (IV)、二硫化白金 (IV)、硫化白金 (IV)、ヘキサクロロ白金 (IV) 酸カリウム等があげられる。また、これらのパラジウム系化合物、白金系化合物にトリ- n -アルキル (炭素数 1 ~ 8) メチルアンモニウムクロライドやトリ- n -アルキルアミンを加えて水/有機溶媒系でイオン対抽出を行った後の有機溶媒層を用いることもできる。更に、アミン触媒例えばトリブチルアミン又は重合開始剤を使用することができる。付加反応は紫外線、

r線、プラズマ等を利用して実施することもできる。

色調調整層上のシリコンポリマーの存在量は、シリコンポリマー層も含めた有色雲母チタン系材料の全量中の約0.1～2.0重量%、好ましくは0.2～5重量%である。2.0%を超える場合はパール光沢に悪影響を与え、0.1%未満ではシリコンポリマー層の効果が少ない。

シリコンポリマー層を担持した有色雲母チタン系材料は、安定性が向上するばかりではなく、配向性が良くなるためか光沢が良好になる。

本発明においては、前記の基礎層、あるいは中間層に直接前記のシリコンポリマー層を設けた後、これを100℃以上、好ましくは250℃以上で焼成することによってシリコンポリマー層を酸化して無機シリカ層を形成して色調調整層とすることもできる。

(実施例)

以下、実施例によって本発明を更に具体的に説

明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1

雲母粉末50gをイオン交換水500mlに添加して十分に攪拌し、均一に分散させた。得られた分散液に濃度40重量%の硫酸チタニル水溶液312.5mlを加えて攪拌しながら加熱し、3時間沸騰させた。放冷後、濾過し、水洗し、200℃で乾燥して二酸化チタンで被覆された雲母粉末(雲母チタン粉末)100gを得た。次に、得られた雲母チタン粉末100gと金属チタン粉末3.5gとを小型混合器中で均一に混合し、その混合粉末を真空中900℃で6時間熱処理を行なった。冷却後粉末102gを得た。得られた粉末は、外観色及び干渉色がともに緑色の真珠光沢を呈するものであった(これを有色雲母チタン系材料Aとする)。

次に、この有色(緑色)雲母チタン系材料A 100gを更にイオン交換水500mlに添加して十分に攪拌し、均一に分散させた。得られた分散液を90℃に加温しながら攪拌し、10重量%ケイ酸

ナトリウム水溶液150ml及び1規定塩酸水溶液を、pH9に保ちながら徐々に添加した。ケイ酸ナトリウム水溶液の添加が終了した後、1時間攪拌を続け、冷却し、濾過し水洗し、200℃で乾燥させて粉末105gを得た。

得られた粉末は、外観色及び干渉色がともに鮮やかな黄緑色を呈したパール光沢材料(黄緑色雲母チタン系複合材料)であった。

この黄緑色パール光沢複合材料の組成は下記に示す方法によって決定した。まず得られた黄緑色パール光沢複合材料(試料)をメノー製ボールミルを用いて粉碎処理し、雲母を無定形化した。該試料をX線回折(Cu-K α 線)の粉末測定法により、二酸化チタンの回折線と低次酸化チタンの回折線の強度を求め、その強度を、別に求めた雲母と二酸化チタンの混合比、及び低次酸化チタンの混合比既知の回折強度の検査線と対比させて二酸化チタンと低次酸化チタンの量を求めた。

また、低次酸化チタンは大気中で焼成することによって全て二酸化チタンに変ることから、還元

処理を行なった試料について重量分析を行ない低次酸化チタンの量を定量した。すなわち、2.0ml入磁性ルツボに試料約5gを正確に秤り、大気中800℃で4時間熱処理した。放冷後重量増加分を正確に測定し、その重量増加分から低次酸化チタンの量を定量した。

次に表面シリカ量の定量は、該無定形化試料を蛍光X線測定によってケイ素の回折線K α 108.10°の強度を求め、その強度を別に求めた雲母とケイ素(シリカ)の混合比既知の回折強度の検査線と対比させてシリカ量を求めた。

この黄緑色パール光沢複合材料の組成は雲母が41.6重量%、二酸化チタン41.6重量%、低次酸化チタン9.2重量%、シリカ7.6重量%であった。

実施例2

実施例1で得られた有色(緑色)雲母チタン系材料A 100gをイオン交換水500mlに添加して十分に攪拌し、均一に分散させた。次に、得られた分散液を90℃に加温しながら攪拌し、10重量%塩化アルミニウム水溶液30ml及び1規定水酸

化ナトリウム水溶液を、pH 7 に保ちながら徐々に添加した。塩化アルミニウム水溶液の添加終了後 1 時間攪拌を続けた後、冷却し、濾過水洗後、200℃で乾燥させ粉末 102 g を得た。

得られた粉末は外観色及び干渉色ともに鮮やかな緑色を呈したパール光沢複合材料（緑色雲母チタン系材料）であった。

この緑色パール光沢複合材料の組成は実施例 1 の場合と同様に決定した。尚、表面アルミナ量の定量はアルミニウムの回折線 $K\alpha$ 14256 \AA の蛍光 X 線強度と、別に求めた雲母とアルミナの混合比既知の回折強度の検査線とを対比させて求めた。

この緑色パール光沢複合材料の組成は雲母 43.3 重量%、二酸化チタン 43.3 重量%、低次酸化チタン 9.6 重量%、アルミナ 3.8 重量%であった。

実施例 3

雲母 100 g をイオン交換水 1000 ml に添加して十分に攪拌し均一に分散させた。得られた分散液に濃度 40 重量%の硫酸チタニル水溶液 417.0 ml を加えて、攪拌しながら加熱し 6 時間沸騰させた。

攪拌し 10 重量%塩化アルミニウム水溶液 30 ml 及び 1 規定水酸化ナトリウム水溶液を、pH 7 に保ちながら徐々に添加した。塩化アルミニウム水溶液の添加終了後、1 時間攪拌を続けた後、冷却、濾過水洗後 200℃で乾燥させ粉末 106 g を得た。

得られた粉末は外観色及び干渉色ともに鮮やかな青紫色を呈したパール光沢複合材料（青紫色雲母チタン系複合材料）であった。

この青紫色パール光沢複合材料の組成を実施例 1 及び 2 と同様に決定した。

この青紫色パール光沢複合材料の組成は雲母 57.4 重量%、二酸化チタン 28.7 重量%、低次酸化チタン 6.5 重量%、シリカ 4.0 重量%、アルミナ 3.4 重量%であった。

実施例 4

実施例 3 で得られた有色（紫色）雲母チタン系材料 B 100 g をイオン交換水 500 ml に添加して十分に攪拌し、均一に分散させた。得られた分散液を 90℃に加温しながら攪拌し、10 重量%ケイ酸ナトリウム水溶液 70 ml 及び 10 重量%塩化ア

放冷後、濾過水洗し、900℃で焼成して、二酸化チタンで被覆された雲母（雲母チタン）160 g を得た。

次に、得られた雲母チタン 100 g に金属チタン粉末 3.0 g を加え、小型混合器を用いて均一に混合し、該混合粉末を真空中 900℃で熱処理を行ない、冷却後粉末を回収し 101 g を得た。得られた粉末は外観色及び干渉色ともに紫色の真珠光沢を呈するものであった（これを有色雲母チタン系材料 B とする）。

次に、この有色（紫色）雲母チタン系材料 B

100 g を更にイオン交換水 500 ml に添加して十分に攪拌し、均一に分散させた。得られた分散液を 90℃に加温しながら攪拌し、10 重量%ケイ酸ナトリウム水溶液 70 ml 及び 1 規定塩酸を、pH 8 に保ちながら徐々に添加した。ケイ酸ナトリウム水溶液の添加の終了後、1 時間攪拌を続けた。次に、一度濾別した後、得られた水和シリカ被覆紫色雲母チタン系複合材料を 500 ml の水に再分散させた後、得られた分散液を 90℃に加温しながら

ルミニウム水溶液 30 ml を、pH 7 に保ちながら徐々に添加した。pH の調整は 1 規定塩酸及び 1 規定水酸化ナトリウム水溶液を適量用いて行なった。

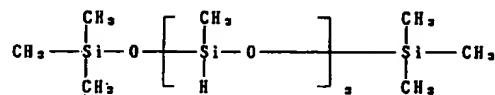
ケイ酸ナトリウム水溶液及び塩化アルミニウム水溶液の添加終了後 1 時間攪拌を続けた後、冷却、濾過水洗後、200℃で乾燥させ粉末 107.5 g を得た。

得られた粉末は外観色及び干渉色ともに鮮やかな青色を呈したパール光沢複合材料（青色雲母チタン系複合材料）であった。

この青色パール光沢複合材料の組成は雲母 57.0 重量%、二酸化チタン 28.6 重量%、低次酸化チタン 6.6 重量%、シリカ 4.0 重量%、アルミナ 3.4 重量%であった。

実施例 5

実施例 1 で得られた黄緑色パール光沢複合材料（黄緑色雲母チタン系複合材料）20 g と式



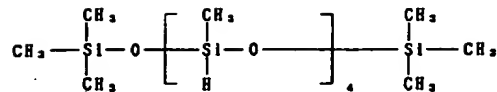
のシリコン化合物 2 g とを別々の容器に入れ、各容器を 80℃ でデシケーターにて放置した。12 時間後に取り出し 100℃ の乾燥器に 24 時間放置したところ、シリコンポリマー被覆黄緑色雲母チタン系複合材料 21.6 g が得られた。

実施例 6

実施例 5 の製品であるシリコンポリマー被覆黄緑色パール光沢複合材料（ポリマー被覆黄緑色雲母チタン系複合材料）20 g を三角フラスコに取り、これに触媒として塩化白金酸 10 mg を含んだイソプロピルアルコール 100 ml と 1-オクテン 1 ml を加えて、水浴中で 2 時間還流した。グラスフィルター（G-4）を用いて濾過した後 100℃ の乾燥器で 5 時間乾燥させ、アルキル変性ポリマー被覆黄緑色雲母チタン系複合材料 20.1 g を得た。

実施例 7

実施例 3 で得られた製品である青紫色パール光沢複合材料（青紫色雲母チタン系複合材料）20 g と式



のシリコン化合物 2 g とを別の容器に入れ、各容器を 80℃ でデシケーター中に放置した。12 時間後に取り出し、100℃ の乾燥器に 24 時間放置したところ、シリコンポリマー被覆青紫色雲母チタン系複合材料 21.2 g が得られた。

実施例 8

実施例 7 の製品であるシリコンポリマー被覆青色パール光沢複合材料（ポリマー被覆青紫色雲母チタン系複合材料）100 g を 1000 ml のナス型フラスコに取り、これに触媒として塩化白金酸のトリ-n-オクチルメチルアンモニウム塩 10 mg と 1-ペンテン 10 ml 及び四塩化炭素 500 ml を加えて水浴中で 5 時間還流加熱した後、グラスフィルター（G-4）を用いて濾過し、更にクロロホルム 500 ml で洗浄濾過した後、90℃ の恒温槽に入れ 1 時間乾燥させアルキル変性ポリマー被覆青紫色

雲母チタン系複合材料 101 g を得た。

実施例 9

実施例 4 で得られた製品である青緑色パール光沢複合材料（青緑色雲母チタン系複合材料）100 g をジクロルメタン 800 ml 中によく分散させ、メチル水素ポリシロキサン（分子量約 3000）3 g を加えて、50℃ で 2 時間加熱還流した。

その後 80℃ でジクロルメタンを留去して、塩化白金酸 10 mg を含むイソプロピルアルコール 400 g とスチレン 1 g を加えて水浴中で 2 時間加熱還流した。その後グラスフィルターを用いて濾紙し、イソプロピルアルコールで洗浄した後、80℃ で乾燥させフェニル変性ポリマー被覆青色雲母チタン系複合材料 101 g を得た。

実施例 10

実施例 2 で得られた製品である緑色パール光沢複合材料（緑色雲母チタン系複合材料）100 g にメチル水素ポリシロキサン（分子量約 12000）1 g を含むクロロホルム 400 g 中によく分散させ 3 時間加熱還流した。その後、100℃ でクロロホルムを

留去して、更に 130℃ で 2 時間乾燥させた。こうして得られた処理物を塩化白金酸 10 mg を含むイソプロピルアルコール 400 g と 1-オクタデセン 2 g を加え 3 時間還流した。その後グラスフィルターを用いて濾過し、イソプロピルアルコールで洗浄した後、100℃ で乾燥させ、アルキル変性ポリマー被覆緑色雲母チタン系複合材料 100 g を得た。

実施例 11

雲母粉末 100 g をイオン交換水 500 ml に添加して十分に攪拌し、均一に分散させた。得られた分散液に濃度 40 重量% の硫酸チタン水溶液 400 ml を加えて、攪拌しながら加熱し、3 時間沸騰させた。放冷後、濾過水洗し、200℃ で乾燥して二酸化チタンで被覆された雲母（雲母チタン）160 g を得た。次に、得られた雲母チタン 100 g に金属チタン粉末 3 g を加え、小型混合器を用いて均一に混合し、該混合粉末を真空中 900℃ で 6 時間熱処理を行ない、放冷後粉末を回収し、101 g を得た。得られた粉末は外観色及び干渉色ともに赤紫

色の真珠光沢を呈するものであった（これを有色雲母チタン系材料 C とする）。

次に、この有色（赤紫色）雲母チタン系材料 C 100 g を更にイオン交換水 500 ml に添加して十分に攪拌し、均一に分散させた。得られた分散液に濃度 40 重量%の硫酸チタニル水溶液 100 ml を加えて攪拌しながら加熱し、6 時間沸騰させた。放冷後、濾過水洗し、200℃で乾燥して粉末 114 g を得た。得られた粉末は外観色及び干渉色ともに鮮やかな青色を呈し、真珠光沢をも有するものであった（これを有色雲母チタン系材料 D とする）。

次に、この有色（青色）雲母チタン系材料 D 100 g をイオン交換水 500 ml に添加して十分に攪拌し、均一に分散させた。得られた分散液を 80℃に加熱しながら攪拌し、10 重量%ケイ酸ナトリウム水溶液 150 ml 及び 1 規定塩酸を pH 7 に保ちながら徐々に添加した。ケイ酸ナトリウム水溶液の添加の終了後、1 時間攪拌を続けた後、冷却して、濾過水洗後、200℃で乾燥させ、粉末 105 g を得た。

この製品である青緑雲母チタン系複合材料の組成は雲母 46.2 重量%、二酸化チタン 32.6 重量%、低次酸化チタン 15.5 重量%、アルミナ 5.7 重量%であった。

実施例 1.3

市販のパール剤 Iriodin Rutili Gold (西独のメルク社製) 100 g に金属チタン粉末 1.5 g を加え、小型混合器を用いて均一に混合し、該混合粉末を真空中 900℃で 6 時間熱処理を行ない、冷却後粉末を回収し、100 g を得た。得られた粉末は外観色及び干渉色ともに金色の真珠光沢を呈するものであった（これを有色雲母チタン系材料 E とする）。

次に、この有色（金色）雲母チタン系材料 E 100 g を更にイオン交換水 500 ml に添加して十分に攪拌し、均一に分散させた。得られた分散液に濃度 40 重量%の硫酸チタニル水溶液 120 ml を加えて攪拌しながら加熱して、6 時間沸騰させた。放冷後、濾過水洗し、200℃で乾燥して、粉末 118 g を得た。得られた粉末は外観色及び干渉色ともに鮮やかな赤色を呈し、真珠光沢も有するも

得られた粉末は外観色及び干渉色ともに鮮やかな青色を呈したパール光沢複合材料（青色雲母チタン系複合材料）であった。

この製品である青色パール光沢複合材料の組成は雲母 45.6 重量%、二酸化チタン 31.9 重量%、低次酸化チタン 15.1 重量%、シリカ 7.4 重量%であった。

実施例 1.2

実施例 1.1 で得られた有色（青色）雲母チタン系材料 D 100 g をイオン交換水 500 ml に添加して十分に攪拌し、均一に分散させた。次に、得られた分散液を 90℃に加熱しながら攪拌し、10 重量%塩化アルミニウム水溶液 60 ml 及び 1 規定水酸化ナトリウム水溶液を、pH 7 に保ちながら徐々に添加した。塩化アルミニウム水溶液の添加終了後、1 時間攪拌を続けた後、冷却、濾過水洗後、200℃で乾燥させ粉末 105 g を得た。

得られた粉末は外観色及び干渉色ともに鮮やかな青緑色を呈したパール光沢複合材料（青緑色雲母チタン系複合材料）であった。

のであった（これを有色雲母チタン系材料 F とする）。

次に、この有色（紫色）雲母チタン系材料 F 100 g を更にイオン交換水 500 ml に添加して十分に攪拌し、均一に分散させた。得られた分散液を 90℃に加熱しながら攪拌し、10 重量%ケイ酸ナトリウム水溶液 70 ml 及び 1 規定塩酸を、pH 8 に保ちながら徐々に添加した。ケイ酸ナトリウム水溶液の添加が終了後、1 時間攪拌を続けた。次に、一度濾別した後、得られた水和シリカ被覆紫色有色雲母チタン複合材料を 500 ml のイオン交換水に再分散させた後、分散液を 90℃に加熱しながら攪拌し、10 重量%塩化アルミニウム水溶液 30 ml 及び 1 規定水酸化ナトリウム水溶液を、pH 7 に保ちながら徐々に添加した。塩化アルミニウム水溶液の添加終了後、1 時間攪拌を続けた後、冷却、濾過水洗後、200℃で乾燥させ粉末 107.2 g を得た。

得られた粉末は外観色及び干渉色ともに鮮やかな青色を呈したパール光沢複合材料（青色雲母チ

タン系複合材料)であった。

この青色パール光沢複合材料の組成は雲母46.8重量%、二酸化チタン41.0重量%、低次酸化チタン4.7重量%、シリカ3.7重量%、アルミナ3.5重量%であった。

実施例 1 4

実施例 1 3 で得られた有色(赤色)雲母チタン系材料 F 100 g をイオン交換水 500 ml に添加して十分に攪拌し、均一に分散させた。得られた分散液を 90℃ に加温しながら攪拌し、10重量%ケイ酸ナトリウム水溶液 35 ml 及び 10重量%塩化アルミニウム水溶液 15 ml を、pH 7 に保ちながら徐々に添加した。pH の調整は 1 規定塩酸及び 1 規定水酸化ナトリウム水溶液を過量用いて行なった。

ケイ酸ナトリウム水溶液及び塩化アルミニウム水溶液の添加終了後、1時間攪拌を続けた後、冷却、濾過水洗後、200℃で乾燥させ粉末 102 g を得た。

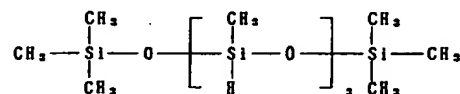
得られた粉末は外観色及び干渉色ともに鮮やか

な赤色を呈したパール光沢複合材料(赤色雲母チタン系複合材料)であった。

この赤色パール光沢複合材料の組成は雲母62.7重量%、二酸化チタン28.2重量%、低次酸化チタン6.1重量%、シリカ-アルミナ複合酸化物3.0重量%であった。

実施例 1 5

実施例 1 1 で得られた製品である青色パール光沢複合材料(青色雲母チタン系複合材料)20 g と式



のシリコン化合物 2 g とを別々の容器に入れ、各容器を 80℃ でデシケーター中に放置した。

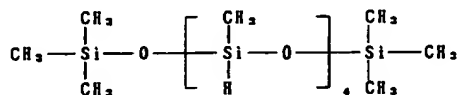
12時間後に取り出し、100℃の乾燥器に24時間放置したところ、シリコンポリマー被覆青色雲母チタン系複合材料 21.5 g が得られた。

実施例 1 6

実施例 1 5 の製品である被覆青色パール光沢材料(被覆青色雲母チタン系複合材料)20 g を三角フラスコに取り、これに触媒として塩化白金酸 10 mg を含んだイソプロピルアルコール 100 ml と 1-オクテン 1 ml を加えて、水浴中で2時間運流した。グラスフィルター(G-4)を用いて濾過した後 100℃の乾燥器で5時間乾燥させ、アルキル変性ポリマー被覆青色雲母チタン系複合材料を得た。

実施例 1 7

実施例 1 2 で得られた製品である青緑色パール光沢複合材料(青緑色雲母チタン系複合材料)200 g と式



のシリコン化合物 2 g とを別の容器に入れ、各容器を 80℃ でデシケーター中に放置した。12時

間後に取り出し、100℃の乾燥器に24時間放置したところ、シリコンポリマー被覆青緑色雲母チタン系複合材料 210 g が得られた。

実施例 1 8

実施例 1 7 の製品である被覆青緑色パール光沢複合材料(被覆青緑色雲母チタン系複合材料)100 g を 1000 ml のナス型フラスコに取り、これに触媒として塩化白金酸のトリ-n-オクチルメチルアンモニウム塩 10 mg と 1-ペンテン 10 ml 及び四塩化炭素 500 ml を加えて水浴中で5時間運流加熱した後グラスフィルター(G-4)を用いて濾過し、更にクロロホルム 500 ml で洗浄濾過した後、90℃の恒温槽に入れ1時間乾燥させアルキル変性ポリマー被覆青緑色雲母チタン系複合材料 101 g を得た。

実施例 1 9

実施例 1 3 で得られた製品である青色パール光沢複合材料(青色雲母チタン系複合材料)100 g をジクロルメタン 800 ml 中によく分散させ、メチル水素ポリシロキサン(分子量約3000)3 g を加え

て、50℃で2時間加熱還流した。その後、80℃でジクロルメタンを留去して、塩化白金酸10mgを含むイソプロピルアルコール400gとスチレン1gを加えて水浴中で2時間加熱還流した。その後ガラスフィルターを用いて濾過し、イソプロピルアルコールで洗浄した後、80℃で乾燥させフェニル変性ポリマー被覆青色雲母チタン系複合材料101gを得た。

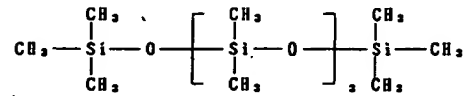
実施例 2.0

実施例 1.4 で得られた製品である赤色パール光沢複合材料（赤色雲母チタン系複合材料）100gを、メチル水素ポリシロキサン（分子量約12000）1gを含むクロロホルム400g中によく分散させ3時間加熱還流した。その後、100℃でクロロホルムを留去して、更に130℃で2時間乾燥させた。こうして得られた処理物を塩化白金酸10mgを含むイソプロピルアルコール400gと1-オクタデセン2gを加え3時間還流した。その後ガラスフィルターを用いて濾過し、イソプロピルアルコールで洗浄した後、100℃で乾燥させ、アルキル変性

ポリマー被覆赤色雲母チタン系複合材料100gを得た。

実施例 2.1

実施例 1 で得られた有色雲母チタン系材料 A 20gと式



のシリコン化合物2gとを別々の容器に入れ、各容器を80℃でデシケーターにて放置した。

12時間後に取り出し、100℃の乾燥器に24時間放置し、シリコンポリマー被覆有色雲母チタン系材料Aを得た。

次に、得られたシリコンポリマー被覆有色雲母チタン系材料A（疎水性）を300℃で5時間焼成して、緑色の親水性粉末を得た。

得られた緑色粉末をフーリエ変換赤外分光光度計を用いて2970 cm^{-1} 及び2170 cm^{-1} 付近に認められる CH_3 -及びH-による吸収ピークを調べたとこ

ろいずれの基のピークも観測されなかった。

また、実施例 1 のと同様に蛍光X線を用いてシリカの存在を確認した。

得られた粉末は外観色、干渉色ともに鮮やかなシリカ被覆緑色雲母チタン系複合材料であった。

実施例 2.2

実施例 1 で得られた有色雲母チタン系材料 A 100gをイオン交換水500mlに添加して十分に攪拌し、均一に分散させた。

得られた分散液を90℃に加温しながら攪拌し、10重量%ケイ酸ナトリウム水溶液75ml及び8重量%塩化亜鉛水溶液100mlをpHを9に保ちながら徐々に添加した。ケイ酸ナトリウム水溶液及び塩化亜鉛水溶液の添加が終了した後、1時間攪拌を続け、冷却し、濾過し、水洗し、200℃で乾燥させて粉末106gを得た。

得られた粉末は、外観色及び干渉色がともに鮮やかな黄色を呈したパール光沢材料（黄色雲母チタン系複合材料）であった。

この黄色パール光沢複合材料（試料）の組成は

実施例 1 の場合と同様に決定した。尚、表面亜鉛率量の定量は亜鉛の回折線 $K\alpha$ 41.80°の蛍光X線強度と、別に求めた雲母と亜鉛率の混合比既知の回折強度の検量線とを対比させて求めた。

この黄色パール光沢複合材料の組成は雲母が40.9重量%、二酸化チタン40.9重量%、低次酸化チタン9.04重量%、シリカー亜鉛率複合酸化物9.16重量%であった。

実施例 2.3

実施例 1 で得られた有色雲母チタン系材料 A 100gをイオン交換水500mlに添加して十分に攪拌し、均一に分散させた。

得られた分散液を70℃に加温しながら攪拌し、10重量%塩化アルミニウム水溶液30mlと8重量%塩化亜鉛水溶液50mlの混合溶液及び1規定水酸化ナトリウム水溶液をpH9に保ちながら徐々に添加した。

塩化アルミニウム水溶液及び塩化亜鉛水溶液の添加終了後1時間攪拌を続けた後、冷却し、濾過水洗後、200℃で乾燥させ粉末102gを得た。

得られた粉末は外観色及び干渉色ともに鮮やかな黄緑色を呈したパール光沢複合材料（黄緑色雲母チタン系複合材料）であった。

この黄緑色パール光沢複合材料の組成は、雲母 42.1 重量％、二酸化チタン 42.1 重量％、低次酸化チタン 10.1 重量％、アルミナー亜鉛華複合酸化物 5.7 重量％であった。

実施例 2.4

実施例 1.1 で得られた有色雲母チタン系材料 D 100 g をイオン交換水 500 ml に添加して十分に攪拌し、均一に分散させた。

得られた分散液を 90℃ に加温しながら攪拌し、10 重量％塩化アルミニウム水溶液 30 ml と 8 重量％塩化亜鉛水溶液 30 ml の混合水溶液及び 10 重量％ケイ酸ナトリウム水溶液 30 ml を pH 9 に保ちながら徐々に添加した。この時 pH の調整には、必要に応じて 1 規定塩酸、1 規定苛性ソーダを併用した。

塩化アルミニウム水溶液、塩化亜鉛水溶液及びケイ酸ナトリウム水溶液の添加終了後 1 時間攪拌を

続けた後、冷却し、濾過水洗後、200℃ で乾燥させ粉末 103 g を得た。

得られた粉末は外観色及び干渉色ともに鮮やかな青緑色を呈したパール光沢複合材料（青緑色雲母チタン系複合材料）であった。

この青緑色パール光沢複合材料の組成は雲母が 46.2 重量％、二酸化チタン 32.3 重量％、低次酸化チタン 15.2 重量％、シリカーアルミナー亜鉛華複合酸化物 6.7 重量％であった。

実施例 2.5

実施例 1.1 で得られた有色雲母チタン系材料 D 100 g をイオン交換水 500 ml に添加して十分に攪拌し、均一に分散させた。

得られた分散液を 50℃ に加温しながら攪拌し、8 重量％塩化亜鉛水溶液 100 ml 及び 1 規定苛性ソーダを pH 10 に保ちながら徐々に添加した。

塩化亜鉛水溶液の添加終了後 1 時間攪拌を続けた後、冷却し、濾過水洗後、200℃ で乾燥させ粉末 104 g を得た。

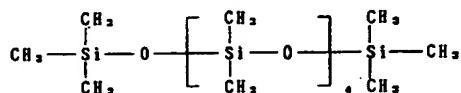
得られた粉末は外観色及び干渉色ともに鮮やか

な青色を呈したパール光沢複合材料（青色雲母チタン系複合材料）であった。

この青色パール光沢複合材料の組成は雲母が 48.1 重量％、二酸化チタン 33.6 重量％、低次酸化チタン 15.2 重量％、亜鉛華 3.1 重量％であった。

実施例 2.6

実施例 2.2 で得られた製品である黄色パール光沢複合材料（黄色雲母チタン系複合材料）20 g と式

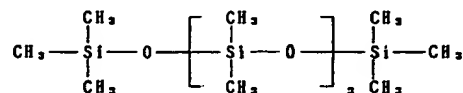


で表わされるシリコン化合物 2 g とを別々の容器に入れ、各容器を 80℃ でデシケーター中に放置した。12 時間後に取り出し、100℃ の乾燥器に 24 時間放置したところ、シリコン被覆黄色雲母チタン系複合材料 21.0 g が得られた。

実施例 2.7

実施例 2.4 で得られた製品である青緑色パール

光沢複合材料（青緑色雲母チタン系複合材料）20 g と式



のシリコン化合物 2 g とを別々の容器に入れ、各容器を 80℃ でデシケーター中に放置した。

12 時間後に取り出し、100℃ の乾燥器に 24 時間放置したところ、シリコンポリマー被覆青緑色雲母チタン系複合材料 21.2 g が得られた。

物性評価

実施例 1～2.7 に記載の粉末について下記のテスト法により評価を行なった。

- (1) 外観色及び干渉色：肉眼により識別した。
- (2) 光沢及び色調：日立光沢度計によって入射角 15° 及び受光角 30° で色相 (H)、明度 (V) 及び彩度 (C) を測定した。ここで、明度 (V) が高い程、光沢が優れていることを示す。
- (3) 酸安定性：試料 1.5 g を共栓付の 50 ml 試験

管に入れ、これに 1 N 塩酸水溶液 30 ml を加えて分散後、試験管立てに立てて 10 時間静置した。

(4) アルカリ安定性：試料 1.5 g を共栓付の 50 ml 試験管に入れ、これに 1 N 水酸化ナトリウム水溶液 30 ml を加えて分散後、試験管立てに 10 時間静置した。

(5) 光安定性：試料 5 g をアクリル系樹脂エナメルアクリック 2026 クリヤ（関西ペイント製）中に、小型攪拌器を用いて均一に分散させ、脱気後、10 × 20 のアルミ板にドクターブレードを用いて 50 μm の厚さに均一に塗布した。乾燥後、キセノンランプを用いて 500 時間及び 1000 時間の照射を行った。

(6) 熱安定性：20 ml 入の磁性ルツボに試料 3 g を秤り取り、大気中で 200℃、300℃及び 400℃の各温度条件下で、2 時間熱処理した。

前記の安定性試験 (3)～(6) では、試験前後の粉末の色調を日立光沢度計で測色し、色差 (ΔE) を求めた。

前述の項目について評価するにあたり、比較例

として下記の 9 種の粉末を選び、各実施例の粉末と同一の方法で評価した。

比較例 1～6：実施例中で製造した有色雲母チタン系材料 (A)～(F) の 6 種類

比較例 7：クロイゾネ・ジェムトーン・アメジスト

8：クロイゾネ・ジェムトーン・サファイア

9：クロイゾネ・スーパーグリーン

(比較例 7～9 の上記 3 種はいずれも米国 Hearl 社製の市販品)

(7) 実施例 5～10、15～20、26 及び 27 で得られたシリコンポリマー被覆有色雲母チタン系複合材料 12 種についてシリコンポリマーの架橋率及びアルケンの付加率の測定を行った。

架橋率 $(100 \times \frac{x}{x+y})$ の測定

本発明において表面に被覆されるシリコンポリマー



において、架橋率はフーリエ変換赤外分光光度計

を用いて測定することができる。

試料 100 mg と KBr の粉末 900 mg を均一に混合し、拡散反射スペクトル測定用セルに詰め、以下の条件下で測定した。

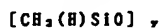
分 解 能：1 cm⁻¹

積 算 回 数：100 回

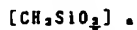
波 数 範 囲：1300～1200 cm⁻¹

次に、得られたスペクトルを付属のコンピュータソフトウェアを用いてクベルカムシグ関数変換を行った後、更にデコンボリューション法によりピーク分割を行った。

ピーク分割後のスペクトルは 1261 cm⁻¹ と 1272 cm⁻¹ にピークを保ち、1261 cm⁻¹ のピークは



のメチル基に帰属し、また 1272 cm⁻¹ のピークは



のメチル基に帰属することから、シリコンポリマーの架橋率は以下の計算式によって求めることができる。

$$\text{シリコンポリマーの架橋率} = \frac{x}{x+y} \times 100$$

x：1272 cm⁻¹ のピーク高さ

y：1261 cm⁻¹ のピーク高さ

また、Si-H 基にアルケンやアルキンが付加させた場合は 2160 cm⁻¹ の Si-H 基の吸収が減少し、その代わりに 2800～3000 cm⁻¹ に新しくアルキル基に基づく吸収があらわれる。

従ってシリコンポリマー被覆の Si-H のアルケンやアルキンに対する付加率は以下の計算式から求めることができる。

付加率 (%) =

$$100 - \frac{\text{Si-H 吸収強度 (反応後)} \times 100}{\text{Si-H 吸収強度 (反応前)}}$$

(8) 撥水性の測定

各実施例及び比較例の粉体について撥水性を測定した。

10 ml のサンプル管に 5 ml のイオン交換水を入れ、更に 0.1 g の試料を添加し振とうした。

振とう後、24 時間放置し、試料が水中に分散

するか又は表面上に浮いてしまうかを測定した。

判定は次のとおりである。

× …… 水中に分散した。

△ …… 撥水性はあるが一部は水に分散した。

○ …… 撥水性があり水の表面に浮上した。

以上の試験項目 (1)～(8) の評価結果を表 1 に示した。

また、表 2 には、雲母芯材にチタン酸化物基礎層を担持した有色雲母チタン材料 A 及び B、そして前記基礎層の上に更に二酸化チタン中間層を担持した有色雲母チタン材料 D 及び F について、色調調整層を被覆した場合、更にシリコンポリマー層を被覆した場合、そしてシリコンポリマー層にビニル化合物を付加した場合の色調の変化を示した。表 2 からは、色調調整層を被覆すると色相 (H) を自由にコントロールでき、彩度 (C)、光沢・明度 (V) を高めることができることが分かる。

表 1

		色 調		酸安定性	アルカリ安定性	光安定性		熱安定性			架橋率	付加率	撥水性	
		外観色	干渉色			H V / C	500hrs	1000hrs	200℃	300℃				400℃
実 施 例	1	黄 緑	同 左	3.26Y, 7.8/10.4	0.86	0.53	0.36	0.55	0.09	0.11	0.22	—	—	×
	2	緑	"	6.5G, 7.5/10.6	0.79	0.56	0.20	0.45	0.10	0.13	0.26	—	—	×
	3	青 紫	"	7.2PB, 6.8/9.9	0.77	0.61	0.33	0.51	0.10	0.12	0.26	—	—	×
	4	青	"	1.6BG, 7.1/9.7	0.68	0.59	0.42	0.60	0.10	0.12	0.31	—	—	×
	5	黄 緑	"	3.8GY, 8.2/11.8	0.31	0.29	0.30	0.49	0.12	0.19	0.26	61	—	○
	6	黄 緑	"	3.7GY, 8.5/11.5	0.34	0.29	0.30	0.53	0.12	0.17	0.25	61	100	○
	7	青 紫	"	7.6PB, 7.5/10.3	0.22	0.21	0.27	0.50	0.15	0.19	0.24	73	—	○
	8	青 紫	"	7.8PB, 7.9/10.2	0.33	0.24	0.30	0.48	0.13	0.17	0.31	71	100	○
	9	青	"	2.0BG, 8.1/10.4	0.33	0.26	0.29	0.51	0.14	0.18	0.27	58	100	○
	10	緑	"	7.1G, 7.9/11.1	0.29	0.24	0.18	0.46	0.11	0.15	0.28	45	100	○
	11	青	"	9.4B, 6.3/9.8	0.75	0.50	0.35	0.53	0.10	0.12	0.25	—	—	×
	12	青 緑	"	1.1BG, 6.8/9.2	0.71	0.46	0.31	0.51	0.10	0.14	0.28	—	—	×
	13	青	"	9.6B, 8.2/10.5	0.68	0.51	0.39	0.55	0.09	0.11	0.21	—	—	×
	14	赤	"	7.6R, 7.5/10.6	0.77	0.49	0.29	0.39	0.10	0.13	0.20	—	—	×
	15	青	"	0.6BG, 7.7/9.8	0.22	0.19	0.21	0.44	0.17	0.20	0.29	58	—	○
	16	青	"	0.5BG, 8.2/10.6	0.22	0.22	0.23	0.47	0.19	0.23	0.27	57	100	○
	17	青 緑	"	2.9BG, 7.9/9.8	0.29	0.25	0.22	0.36	0.19	0.22	0.28	61	—	○
	18	青 緑	"	2.4BG, 8.2/9.8	0.31	0.29	0.20	0.41	0.16	0.20	0.28	62	100	○
	19	青	"	9.9B, 8.8/9.3	0.25	0.21	0.22	0.35	0.13	0.20	0.31	45	100	○
	20	赤	"	8.2R, 8.5/10.5	0.28	0.26	0.26	0.37	0.13	0.20	0.30	30	100	○
	21	緑	"	7.1G, 8.1/10.2	0.70	0.66	0.18	0.39	0.10	0.12	0.26	—	—	×

表 1 (続き)

		色 調			酸安定性	アルカリ安定性	光安定性		熱安定性			架橋率	付加率	撥水性
		外観色	干渉色	H V / C			500hrs	1000hrs	200℃	300℃	400℃			
実施例	22	黄	同 左	4.7Y.7.6/9.8	0.72	0.58	0.20	0.51	0.10	0.11	0.25			×
	23	黄 緑	"	9.1GY.8.1/9.9	0.76	0.55	0.20	0.53	0.11	0.11	0.22			×
	24	青 緑	"	2.3BG.7.7/9.9	0.77	0.49	0.33	0.59	0.10	0.15	0.24			×
	25	青	"	9.1B.8.8/10.3	0.74	0.49	0.39	0.57	0.10	0.12	0.20			×
	26	黄	"	4.5Y.8.0/10.0	0.23	0.21	0.21	0.44	0.18	0.26	0.30	60		○
	27	青 緑	"	2.6BG.8.2/10.1	0.33	0.29	0.38	0.36	0.15	1.21	0.28	54		○

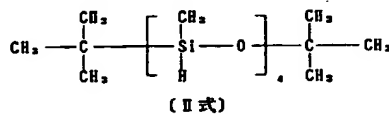
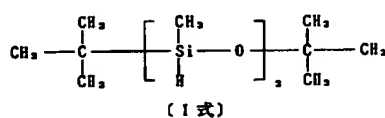
			調 色			酸安定性	アルカリ安定性	光安定性		熱安定性			架橋率	付加率	撥水性
			外觀色	干渉色	H V / C			500hrs	1000hrs	200℃	300℃	400℃			
比較例	1	有孔膜材料チタニウム	緑	同 左	7.7G.6.0/9.8	0.92	0.90	1.13	1.45	0.10	0.19	0.31	—	—	×
	2	有孔膜材料チタニウム	紫	—	8.1BP.5.8/8.8	0.88	0.76	1.21	1.70	0.10	0.15	0.36	—	—	×
	3	有孔膜材料チタニウム	赤 紫	—	1.7BP.5.8/9.9	0.86	0.73	1.30	1.61	0.09	0.14	0.29	—	—	×
	4	有孔膜材料チタニウム	青	—	9.0B.5.2/9.0	0.92	0.91	1.51	1.90	0.11	0.16	0.27	—	—	×
	5	有孔膜材料チタニウム	金	—	5.4Y.7.0/8.8	0.95	0.88	1.39	1.81	0.10	0.15	0.27	—	—	×
	6	有孔膜材料チタニウム	赤	—	5.0BP.6.6/9.5	0.83	0.86	1.22	1.73	0.12	0.18	0.29	—	—	×
	7	クロイゾネ・チタニウム	青 紫	—	6.25P.3.2/5.0	23.1	19.6	30.1	38.0	7.2	31.6	52.3	—	—	×
	8	クロイゾネ・チタニウム	青	—	9.0PB.6.0/8.2	3.7	30.2	18.4	27.6	5.6	37.2	40.0	—	—	×
	9	フロイゾネ・チタニウム	緑	—	3.2G.4.6/3.75	3.5	18.1	16.3	25.9	7.8	45.1	58.3	—	—	×

表 2

	色 調 調 整 層		シリコンポリマー層		ビニル化合物付加	
有色霞母チタン系材料A 7.76, 6.0/9.8	SiO ₂ 処理	実施例1: 黄緑色霞母チタン系複合材料 3.26, 7.8/10.4	シリコン処理 (I式)	実施例5: 黄緑色霞母チタン系複合材料 3.86, 8.2/11.8	1-オクテン処理	実施例6: 黄緑色霞母チタン系複合材料 3.76, 8.5/11.5
		実施例21: 緑色霞母チタン系複合材料 7.16, 8.1/10.2				
	Al ₂ O ₃ 処理	実施例2: 緑色霞母チタン系複合材料 6.56, 7.5/10.6	メチル水素ポリシロキサン(HW12000)1-オクタデセン処理	実施例19: 緑色霞母チタン系複合材料 7.16, 7.9/11.1	—	—
	ZnO-SiO ₂ 処理	実施例22: 黄緑色霞母チタン系複合材料 4.7, 7.6/9.8	シリコン処理 (II式)	実施例26: 黄緑色霞母チタン系複合材料 4.5, 8.0/10.0		
	ZnO-Al ₂ O ₃ 処理	実施例23: 黄緑色霞母チタン系複合材料 9.16, 8.1/9.9				
有色霞母チタン系材料B 8.1RP, 5.8/8.8	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ 処理	実施例3: 黄緑色霞母チタン系複合材料 7.2, 6.6/9.9	シリコン処理 (II式)	実施例7: 黄緑色霞母チタン系複合材料 7.6, 7.5/10.3	1-ペンテン処理	実施例8: 黄緑色霞母チタン系複合材料 7.8, 7.9/10.2
	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ 複合酸化物処理	実施例4: 黄緑色霞母チタン系複合材料 1.6, 7.1/9.7	メチル水素ポリシロキサン(HW3,000)スチレン処理	実施例9: 黄緑色霞母チタン系複合材料 2.0, 8.1/10.4	—	—
有色霞母チタン系材料D 9.0B, 5.2/9.0	SiO ₂ 処理	実施例11: 黄緑色霞母チタン系複合材料 9.4, 6.3/9.8	シリコン処理 (I式)	実施例15: 黄緑色霞母チタン系複合材料 0.6, 7.7/9.8	1-オクテン処理	実施例16: 黄緑色霞母チタン系複合材料 0.6, 8.2/10.6
	Al ₂ O ₃ 処理	実施例12: 黄緑色霞母チタン系複合材料 1.1, 6.6/9.2	シリコン処理 (II式)	実施例17: 黄緑色霞母チタン系複合材料 2.9, 7.9/9.8	1-ペンテン処理	実施例18: 黄緑色霞母チタン系複合材料 2.4, 8.2/9.8

表 2 (続)

	色 調 調 整 層		シリコンポリマー層		ビニル化合物付加	
有色霞母チタン系材料D 9.0B, 5.2/9.0	ZnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 処理	実施例24: 黄緑色霞母チタン系複合材料 2.3, 7.7/9.9	シリコン処理 (I式)	実施例27: 黄緑色霞母チタン系複合材料 2.6, 8.2/10.1		
	ZnO処理	実施例25: 黄緑色霞母チタン系複合材料 9.1, 8.8/10.3				
有色霞母チタン系材料F 5.0RP, 6.6/9.5	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ 処理	実施例13: 黄緑色霞母チタン系複合材料 9.6, 8.2/10.5	メチル水素ポリシロキサン(HW3000)スチレン処理	実施例19: 黄緑色霞母チタン系複合材料 9.9, 8.8/9.3	—	—
	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ 複合酸化物処理	実施例14: 黄緑色霞母チタン系複合材料 7.6, 7.5/10.6	メチル水素ポリシロキサン(HW12000)1-オクタデセン処理	実施例20: 黄緑色霞母チタン系複合材料 8.2, 8.5/10.5	—	—



(発明の効果)

表 1 及び表 2 より明らかなように、本発明の安定な有色雲母チタン系材料は以下の様な効果を有するものである。

雲母表面がチタン酸化物基礎層及び場合により二酸化チタン中間層で被覆されてなる従来の有色雲母チタン系材料と比較して、更にその上に色調調整層を被覆してなる本発明の安定な被覆有色雲母チタン系材料は、以下の長所を有する。

- (1) 光沢に優れている。
- (2) 彩度 (C) が上昇する。
- (3) 色調調整層の被覆量を調整することによって、色相 (H) を自由にコントロールできる。
- (4) 2000時間のキセノンランプ照射に対しても退色はほとんどなく極めて安定である。
- (5) 耐薬品性 (酸及びアルカリ安定性) に優れる。

また、これらの色調調整層の上にシリコンポリマーを被覆した更に安定なポリマー被覆有色雲母チタン系材料は、シリコンポリマー層を被覆していない被覆有色雲母チタン系材料と比較して、

以下の長所を有する。

- (1) 光沢に優れている。
- (2) 光安定性に優れている。
- (3) 耐薬品性 (酸及びアルカリ安定性) に優れる。

従って、本発明の安定な有色雲母チタン系材料は、極めて高い顔料安定性が要求される自動車用塗料顔料を初めとする塗料、及びインキ、プラスチック、化粧品、装飾品、日用雑貨、繊維製品、漆器、皮革製品あるいはセラミック製品用の顔料あるいは有色パール光沢材料として有用である。

特許出願人

株式会社 資生堂

特許出願代理人

弁理士	青	木	朗
弁理士	石	田	敬
弁理士	森	田	憲一
弁理士	山	口	昭之
弁理士	西	山	雅也